

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-323904
(P2003-323904A)

(43) 公開日 平成15年11月14日 (2003. 11. 14)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 8/02
8/10

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02
8/10

テマコード* (参考)

P 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-131073 (P2002-131073)

(22) 出願日 平成14年 5 月 7 日 (2002. 5. 7)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所
東京都千代田区神田駿河台四丁目 6 番地

(72) 発明者 小林 稔幸

茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 森島 慎

茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

最終頁に続く

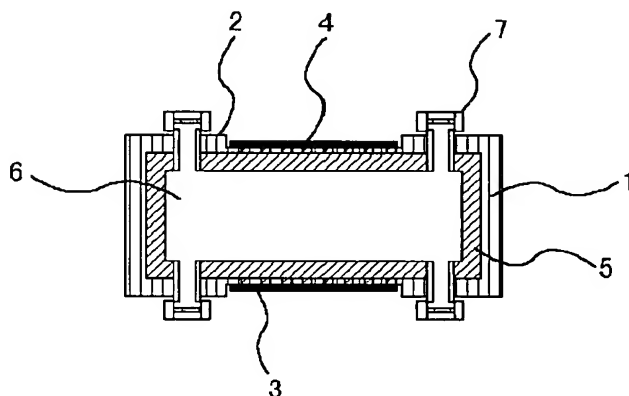
(54) 【発明の名称】 燃料電池発電装置

(57) 【要約】

【課題】 流体供給機構のような補機を持たない携帯用の燃料電池発電装置に適用した場合に好適な電解質膜／電極接合体の提供。

【解決手段】 燃料を酸化するアノードと酸素を還元するカソードが電解質膜を介して構成される、液体を燃料とする燃料電池の燃料収納容器の壁面に通気孔を 1 つ以上備え、かつ該燃料収納容器の壁面に少なくとも電解質膜、アノード及びカソードから構成される単電池を複数装着し、該複数の電池を電氣的に結合した燃料電池発電装置において、該電解質膜がポリエーテルスルホンのスルホン化して得られるスルホン化ポリマーよりなることを特徴とする燃料電池発電装置。

図 1



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】燃料を酸化するアノードと酸素を還元するカソードとが電解質膜を介して構成され、液体を燃料とし、燃料収納容器の壁面に通気孔を備え、前記燃料収納容器の壁面に少なくとも電解質膜、アノード及びカソードを有する単電池を複数装着し、前記複数の単電池を電気的に結合した燃料電池発電装置において、前記電解質膜がポリエーテルスルホンがスルホン化して得られるスルホン化ポリマーよりなることを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項 2】請求項 1 記載のポリエーテルスルホンのスルホン酸当量が、当量重量 500～1700 g/e qであることを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項 3】請求項 1 記載の電解質膜が、高分子多孔体の空隙部にスルホン化ポリマーを充填した複合膜であることを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項 4】請求項 3 記載のアノードおよびカソードが、触媒担持炭素系粉末材料とバインダポリマーとからなり、前記バインダポリマーがポリエーテルスルホンをスルホン化して得られるスルホン化ポリマーよりなることを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項 5】請求項 4 記載のバインダポリマーであるポリエーテルスルホンのスルホン酸当量が、当量重量 500～1700 g/e qであることを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項 6】請求項 1 記載の燃料電池発電装置を搭載した携帯用電子機器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はアノード、電解質膜、カソード、拡散層から構成され、アノードで燃料が酸化され、カソードで酸素が還元される燃料電池発電装置に係わり、特に燃料としてメタノールのような液体燃料を用いた小型の携帯用燃料電池発電装置とこれを用いた携帯用電子機器に関する。

【0002】

【従来の技術】最近の電子技術の進歩によって、電話器、ブックタイプパーソナルコンピュータ、オーディオ・ビジュアル機器、或いはモバイル用情報端末機器などが小型化され、携帯用電子機器として急速な普及が進んでいる。

【0003】従来こうした携帯用電子機器は二次電池によって駆動するシステムであり、シール鉛バッテリーから Ni/Cd 電池、Ni/水素電池、更には Li イオン電池へと新型二次電池の出現、小型化/軽量化及び高エネルギー密度化技術によって発展してきた。

【0004】何れの二次電池においてもエネルギー密度を高めるための電池活物質開発や高容量電池構造の開発が行われ、より一充電での使用時間の長い電源を実現する努力が払われている。

2

【0005】しかしながら、二次電池は一定量の電力使用後には充電することが必須であり、充電設備と比較的長い充電時間が必要となるために携帯用電子機器の長時間連続駆動には多くの問題が残されている。

【0006】今後、携帯用電子機器は増加する情報量とその高速化に対応してより高出力密度で高エネルギー密度の電源、即ち連続使用時間の長い電源を必要とする方向に向かっており、充電を必要としない小型発電機（マイクロ発電機）の必要性が高まっている。

10 【0007】こうした要請に対応するものとして燃料電池発電装置（燃料電池電源又は燃料電池とも言う）が考えられる。燃料電池は燃料の持つ化学エネルギーを電気化学的に直接電気エネルギーに変換するもので、通常のエンジン発電機などの内燃機関を用いた発電機のような動力部を必要としないため、小型発電デバイスとしての実現性は高い。

【0008】又、燃料電池は燃料を補給する限り発電を継続するために、二次電池の場合に見られるような充電のために一時携帯用電子機器の動作を停止するということが不要となる。

【0009】このような要請の中でパーフルオロカーボンスルホン酸系樹脂の電解質膜を用いてアノードで水素ガスを酸化し、カソードで酸素を還元して発電する固体高分子型燃料電池（PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell）は出力密度が高い電池として知られている。

【0010】また、燃料に液体アルコールを用いて直接燃料電池に供給するタイプの検討が進められている。このタイプの燃料電池はメタノール直接型燃料電池（DMFC: Direct Methanol Fuel Cell）と呼ばれている。

30 液体燃料を直接利用できれば高温を必要とする改質器が不要となり、システムの軽量およびシンプル化が達成されるため特にモバイル機器の電源として有望視されている。

【0011】しかしながら、電解質材料であるところのパーフルオロカーボンスルホン酸系樹脂はメタノールを吸収する度合いが大きく、メタノールを吸収した樹脂は膨潤により形状が変化する。パーフルオロカーボンスルホン酸系樹脂をフィルム状にした場合メタノールに対する遮断性は低く、片面に接触させたメタノールは膜を浸透し裏側の面に透過してしまう。

40 【0012】この材料を DMFC の電解質材料として用いた場合、燃料極であるアノードに供給したメタノールは膜に浸透・膨潤する結果、アノードから酸素極であるカソードへ透過する。透過したメタノールがカソードに到達するとカソードに供給された酸素と直接酸化反応が生じるため電気化学反応によって取り出せるエネルギーが減少する。その結果、電池としての発電電圧が低下する。

50 【0013】よって DMFC の性能を向上させるためにはメタノール遮断性の優れた電解質材料の開発が必要と

3

なっていた。

【0014】この課題に関し特開2000-38472ではポリベンズイミダゾールなどのイミダゾール環を有する高分子化合物にリン酸などの無機酸をドーブした高分子固体電解質が提案されている。

【0015】また、特開2000-106202では電解質膜として有機化合物系イオン交換膜とプロトン伝導性を有する無機化合物とで構成されている燃料電池が提案されている。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】上記に示す電解質膜はメタノール遮断性が必ずしも満足できるものではなかった。

【0017】本発明は、メタノール遮断性を向上した電解質膜を用いた携帯用メタノール燃料電池（燃料電池発電装置）の提供にある。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明では前述の課題を達成するために鋭意検討した結果、燃料を酸化するアノードと酸素を還元するカソードとが電解質膜を介して構成される、液体を燃料とし、燃料収納容器の壁面に通気孔を備え、燃料収納容器の壁面に少なくとも電解質膜、アノード及びカソードを有する単電池を複数装着し、複数の電池を電氣的に結合した燃料電池発電装置である。そして、電解質膜にポリエーテルスルホンのスルホン化して得られるスルホン化ポリマーを用いることにより、本発明を完成するに至った。

【0019】

【発明の実施の形態】本実施の形態に用いられるスルホン化ポリエーテルスルホンの製造法としては、ポリエーテルスルホンを公知のスルホン化剤と反応させることにより得ることができる。ポリエーテルスルホンのスルホン酸当量重量としては2000g/eqより低いことが好ましく、更には500～1700g/eqの範囲が好ましい。スルホン酸当量重量がこの範囲より高い場合には膜のイオン伝導抵抗が大きくなり、低い場合には水に溶解し易くなり好ましくない。

【0020】このスルホン化ポリエーテルスルホンを膜へ転化する方法に特に制限はないが、溶液状態より製膜する方法（溶液キャスト法）あるいは溶融状態より製膜する方法（溶融プレス法もしくは溶融押し出し法）等が可能である。

【0021】具体的には前者については、たとえばポリマー溶液をガラス板上に流延塗布し、溶媒を除去することにより製膜する。

【0022】製膜に用いる溶媒は、高分子を溶解し、その後除去し得るものであるならば特に制限はなく、N、N'-ジメチルホルムアミド、N、N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒、あるいはエチレ

4

ングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル、ジクロロメタン、トリクロロエタン等のハロゲン系溶媒、i-プロピルアルコール、t-ブチルアルコール等のアルコールが好適に用いられる。

【0023】高分子電解質膜の厚みは特に制限はないが、10～200μmが好ましい。特に30～100μmが好ましい。実用に耐える膜の強度を得るには10μmより厚い方が好ましく、膜抵抗の低減つまり発電性能向上のためには200μmより薄い方が好ましい。

【0024】溶液キャスト法の場合、膜厚は溶液濃度あるいは基板上への塗布厚により制御できる。溶融状態より製膜する場合、膜厚は溶融プレス法あるいは溶融押し出し法等で得た所定厚さのフィルムを所定の倍率に延伸することで膜厚を制御できる。

【0025】また、この電解質膜は補強材として高分子多孔体の空隙部にスルホン化ポリマーを充填した複合膜とすることにより、乾燥と湿潤時の膨潤によって生ずる膜の変形を抑制するとともに、機械強度を向上させ、さらにメタノール遮断性も向上できる。補強材を用いることによりイオン伝導性が低下する場合には、予めスルホン化した補強材を使用することも可能である。

【0026】このような高分子多孔体の材質としてポリフロロカーボン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ脂環式オレフィン、ポリオキシメチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィッド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリパラフェニレンベンズビスチアゾール、ポリパラフェニレンベンズビスオキサゾール、ポリベンズイミダゾール、フェノール樹脂、テトラフロロエチレン、ヘキサフロロプロピレン等の高分子材料がある。

【0027】スルホン化ポリマーを触媒が担持された導電材の表面に付着させ、バインダーポリマーとして用いる方法としては、上記スルホン化ポリマーを溶液状態または粉末状態で触媒層をなす原料粉末（導電材粒子と触媒とからなる粒子）および必要に応じて添加される結着剤等と混合し、これを成形して触媒層を形成すればよい。

【0028】スルホン化ポリマーを溶液としてバインダーポリマーに用いる場合には、溶媒として、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール等の低級アルコールの単独溶媒またはこれらの中から選ばれた二種類以上の混合溶媒を用いることができる。

【0029】また、水と上記溶媒との混合溶媒も用いることができる。スルホン化ポリマーの濃度は、触媒層がスルホン化ポリマーで被覆された触媒により構成される

(3)

10

20

30

40

50

(4)

5

ことが好ましいことから、1重量%～20重量%が好ましい。

【0030】この濃度が高すぎると触媒表面に形成される被覆が厚すぎてメタノールの触媒への拡散が阻害されたり、スルホン化ポリマーにより触媒表面を均一に被覆できず触媒の利用率が低下したりして燃料電池としての出力が低下する場合がある。また、この濃度が低すぎるとスルホン化ポリマーの粘度が小さすぎて触媒表面を被覆できない部位が生じ、イオン交換膜と触媒層との接合が不完全になり燃料電池としての出力が低下する場合がある。

【0031】このスルホン化ポリマーを触媒および導電材と混合し、使用することにより、メタノール遮断性が高いばかりでなく、電極層と電解質膜との接着性の観点から好ましい。

【0032】膜／電極接合体に使用されるガス拡散電極は、触媒金属の微粒子を担持した導電材により構成されるものであり、必要に応じて撥水剤や結着剤が含まれていてもよい。

【0033】ガス拡散電極に使用される触媒金属としては、メタノールの酸化反応および酸素の還元反応を促進する金属であればいずれのものでもよく、例えば、白金、ルテニウム、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、タングステン、マンガン、バナジウム、或いは、これらの合金が挙げられる。

【0034】このような触媒の中で、特にメタノール極用の触媒としては白金とルテニウム、或いは白金-ルテニウム合金、空気極用の触媒としては白金が多くの場合用いられる。これらの触媒はカーボン等の担体に付着させる。触媒の担持量は電極が成形された状態で0.01～10mg/cm²が好ましい。触媒の担持量が0.01mg/cm²未満では触媒の性能が発揮されず、10mg/cm²を超えて担持しても性能は飽和する。触媒の担持量のより好ましい値は0.3～5mg/cm²である。

【0035】導電材としては、電子導伝性物質であればいずれのものでも良く、例えば、各種金属や炭素材料などが挙げられる。炭素材料としては、例えば、フェーネスブラック、チャンネルブラックおよびアセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛等が挙げられ、これらを単独或いは混合して使用できる。

【0036】撥水剤としては、例えば、ふっ素化カーボン等が使用できる。また、撥水性を有する含ふっ素樹脂、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、又は、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体を加えてもよい。

【0037】燃料電池として用いる際の電解質複合膜と電極接合法についても特に制限はなく、公知の方法を適用することができる。

6

【0038】膜／電極接合体の製法として、例えば、カーボンに担持させたPt触媒粉をポリテトラフルオロエチレン懸濁液と混ぜ、カーボンペーパーに塗布、熱処理して触媒層を形成する。次いで、電解質膜と同一の電解質溶液を触媒層に塗布し、電解質膜とホットプレスで一体化する方法がある。この他、電解質膜と同一の電解質溶液を、予めPt触媒粉にコーティングする方法、触媒ペーストを電解質膜の方に塗布する方法、電解質膜に白金族の金属錯イオンを吸着させた後、還元する方法等がある。

【0039】以下実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0040】（実施例1）攪拌機、温度計、窒素導入管を接続した還流冷却器をつけた500mlの四つ口丸底フラスコの内部を窒素置換した後、25gのポリエーテルスルホン(PES)と濃硫酸125mlを入れた。窒素気流下、室温にて一晚攪拌して均一溶液とした。この溶液に、窒素気流下、攪拌しながら滴下ロートより48mlのクロロ硫酸を滴下した。滴下開始後しばらくクロロ硫酸が濃硫酸中の水分と激しく反応して発泡するためゆっくりと滴下し、発泡が穏やかになった後は5分以内に滴下を終了させた。滴下終了後の反応溶液を25℃にて4時間攪拌してスルホン化した。

【0041】次いで、反応溶液を15リットルの脱イオン水にゆっくりと滴下しでスルホン化ポリエーテルスルホンを析出させ、濾過回収した。析出した沈澱をミキサーによる脱イオン水洗浄と吸引濾過による回収操作を、濾液が中性になるまで繰り返した後、80℃にて一晚減圧乾燥した。得られたスルホン化ポリエーテルスルホンのイオン交換基当量重量は874g/eqであった。

【0042】電解質膜の作製にはスルホン化ポリエーテルスルホンをN-メチルピロリドンに溶解して30重量%の溶液を作製した。該溶液をガラス基板上に流延塗布した後、80℃、減圧状態で1時間、次いで150℃で3時間乾燥して溶媒を除去して電解質膜を作製した。得られた電解質膜の膜厚は40μmであった。

【0043】次に、白金・ルテニウム担持炭素触媒に乾燥重量でバインダーポリマー量が触媒量の60wt%に相当する5重量%ナフィオン溶液（アルドリッチ社製）を添加してペースト状に混練したものを上記で得られた電解質膜上に30mm×30mmのサイズで塗布し60℃で3時間乾燥してアノードを形成した。得られたアノードの白金担持量は0.5mg/cm²であり、ルテニウム担持量は0.5mg/cm²であった。

【0044】形成された電解質膜の反対側の面に、白金担持炭素粉末触媒に乾燥重量でナフィオンが触媒量の60wt%に相当する量の5重量%ナフィオン溶液を添加し、ペースト状に混練したものを乾燥時の厚みが15μmとなるように裏面のアノードと重なるように塗布し、60℃で3時間乾燥しカソードを形成し電解質膜／電極

(5)

7

接合体を作製した。得られたカソードの白金担持量は 0.8 mg/cm^2 であった。乾燥後の接合体を 1 M 硫酸に 8 時間浸漬し、十分な水洗を行ったのちに自然乾燥させプロトン化を施した電解質膜／電極接合体を得た。

【0045】（実施例2～4）実施例1のクロロ硫酸滴下後の攪拌時間を4時間から、4.5時間、3時間および2時間にかえてスルホン化ポリエーテルスルホンを作製した以外は実施例1と同様に電解質膜／電極接合体を得た。イオン交換基当量重量はそれぞれ 650 g/eq 、 1100 g/eq 、 1450 g/eq であり、膜厚 $40 \mu\text{m}$ となるよう製膜した。

【0046】（実施例5）実施例1の電解質膜／電極接合体に用いた電解質バインダーとして5重量%ナフィオン溶液に代えて、実施例1のスルホン化ポリエーテルスルホンを用いた以外は実施例1と同様に電解質膜／電極接合体を作製した。製膜後の膜厚は $40 \mu\text{m}$ である。

【0047】（実施例6）実施例1のスルホン化ポリエーテルスルホンを用いた以外は実施例1と同様に電解質膜／電極接合体を作製した。製膜後の膜厚は $40 \mu\text{m}$ である。

【0048】（比較例1）白金・ルテニウム担持炭素触*

8

* 媒に乾燥重量でバインダポリマー量が触媒量の $60 \text{ wt} \%$ に相当する5重量%ナフィオン溶液を添加してペースト状に混練したものをナフィオン112膜（膜厚 $51 \mu\text{m}$ ）上に $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ のサイズで塗布し 60°C で3時間乾燥してアノードを形成した。得られたアノードの白金担持量は 0.5 mg/cm^2 であり、ルテニウム担持量は 0.5 mg/cm^2 であった。

【0049】形成された電解質膜の反対側の面に、白金担持炭素粉末触媒に乾燥重量でナフィオンが触媒量の $60 \text{ wt} \%$ に相当する量の5重量%ナフィオン溶液を添加し、ペースト状に混練したものを乾燥時の厚さが $15 \mu\text{m}$ となるように塗布して 60°C で3時間乾燥しカソードを形成することにより電解質膜／電極接合体を作製した。得られたカソードの白金担持量は 0.8 mg/cm^2 であった。乾燥後の接合体を 1 M 硫酸に 8 時間浸漬し、十分な水洗を行ったのちに自然乾燥させプロトン化を施した電解質膜／電極接合体を得た。

【0050】（比較例2）実施例1のクロロ硫酸滴下後の攪拌時間を4時間から、0.5時間にかえてスルホン化ポリエーテルスルホンを作製した以外は実施例1と同様に電解質膜／電極接合体を得た。イオン交換基当量重量は 2000 g/eq であり、膜厚 $40 \mu\text{m}$ となるよう製膜後した。

【0051】実施例および比較例で作製した電解質膜／電極接合体を以下のように評価し、表1に結果を示した。

【0052】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
電解質膜の当量重量 (g/eq)		874	650	1100	1450	874	874	—	2000
メタノール透過量 ($\times 10^{-3} \text{ ml/min/cm}^2$)	メタノール濃度 (wt%)								
	5	0.016	0.018	0.010	0.003	0.008	0.001	0.100	0.001
出力密度 (mW/cm^2)	10	0.030	0.034	0.020	0.007	0.014	0.005	0.200	0.005
	5	1.9	1.9	1.8	1.6	2.1	2.1	2.0	0.5
引張り強度 (Mpa)	20	10	9	7	6	12	11	10	2
		40	40	42	43	40	49	35	44

燃
一

【0053】メタノール遮断性の評価には、 0.5 kgf/cm^2 に加圧した所定濃度のメタノール水溶液を 0.5 ml/分 でアノード室に送り込み、セル温度 25°C 、 30 mm 角セルを透過してカソード室から排気される透過物をコールドトラップで採取し、その重量とガスクロ分析による組成からメタノールの透過量を算出し、メタノール透過性の評価結果とした。

【0054】電池性能の評価には、2枚のセパレータで挟み、評価用セルを組み立てた。このセルのアノードに $5 \text{ wt} \%$ または $20 \text{ wt} \%$ のメタノール水溶液を、カソードに空気を供給し、 25°C で発電試験を行い、出力密度を算出した。

【0055】引張り試験は、電解質膜又は電解質複合膜を幅 10 mm の短冊状に裁断し、JISK 7127に準拠

し、幅 10 mm の短冊状試験片で、チャック間距離 50 mm にてオートグラフを用いて引張強度を測定した。

【0056】なお、図1は本電解質膜／電極接合体を用いた燃料電池発電装置の一例を示す。燃料は燃料収納容器1をプラットフォームとして結合することによって、各々の単電池に強制的に供給する補機を設けることなく供給できる。燃料保持層6を有する燃料収納容器1の外壁面には、予め液体燃料が透過するに十分な網目状構造、多孔質層若しくはスリット状の拡散孔3を形成している。また、上下には通気孔7を有している。

【0057】燃料電池装着部2の表面には他の燃料電池と電気的接続をするための耐食性、導電性を有する材料を用いたインターコネクター4を形成しておく。インターコネクター4は液体燃料が透過するに十分な網目状構

50

(6)

9

造、多孔質層若しくはスリット状の拡散孔構造を持っている。

【0058】燃料収納容器1の内壁面には電気化学的に不活性な液体燃料吸い上げ材5が装着されている。燃料収納容器壁面に装着された燃料電池を電氣的に直列或いは直列と並列の組み合わせで接続し発電装置外部へ取り出す燃料電池端子を設けてある。

【0059】表1から実施例1～4の出力密度は比較例1とほぼ同等であったが、メタノール透過量は大幅に低い。これは電解質膜に該イオン交換膜がポリエーテルスルホン化スルホン化して得られるスルホン化ポリマーを用いた結果、アノードからカソードへ移動、透過するメタノール量が減少したためである。

【0060】従って、図1に示すような流体供給機構のような補機を持たない携帯用の燃料電池発電装置に適用した場合、比較例1に比べて実施例1～4は燃料の消失が少なく、長い時間発電を継続できる。

【0061】実施例5の出力密度は実施例1より向上し、メタノール透過量は低減している。これはバインダーポリマーとして実施例1で用いた電解質材料と同一材料を使用することにより、実施例1に比べてメタノール遮断特性が向上するとともに、電解質膜／電極接合体の接着性が向上し、界面抵抗が減少したためと考えられる。

【0062】従って、流体供給機構のような補機を持たない携帯用の燃料電池発電装置に適用した場合、燃料の消失が少なく、長い時間発電を継続できる。

【0063】実施例6の出力密度は実施例5と同等であるが、メタノール透過量は低減している。また、引張り強度は向上している。これは多孔質フィルムを補強材に

10

用いたことにより、メタノール遮断特性が更に向上するとともに、引張り強度の向上により信頼性が向上している。従って、流体供給機構のような補機を持たない携帯用の燃料電池発電装置に適用した場合、燃料の消失が少なく、長い時間発電を継続できる。

【0064】燃料を酸化するアノードと酸素を還元するカソードが電解質膜とを介して構成される、液体を燃料とし、燃料収納容器の壁面に通気孔を備え、燃料収納容器の壁面に少なくとも電解質膜、アノード及びカソードを有する単電池を複数装着し、複数の電池を電氣的に結合した燃料電池発電装置であって、この電解質膜にポリエーテルスルホン化スルホン化して得られるスルホン化ポリマーを用いることにより、さらにはバインダーポリマーとして電解質材料と同一材料を使用することによりメタノール遮断特性が向上し、流体供給機構のような補機を持たない携帯用の燃料電池発電装置に適用した場合に好適な電解質膜／電極接合体を提供することもできる。

【0065】

【発明の効果】本発明によりメタノール遮断性を向上した電解質膜を用いた燃料電池発電装置を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

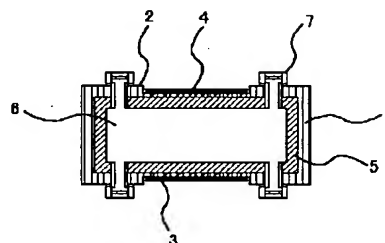
【図1】本発明に関わる燃料電池発電装置の断面構造図。

【符号の説明】

1…燃料収納容器、2…燃料電池装着部、3…拡散孔、4…インターコネクター、5…燃料吸い上げ材、6…燃料保持層、7…通気孔。

【図1】

図 1



フロントページの続き

(72)発明者 小山 徹
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 加茂 友一
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
Fターム(参考) 5H026 AA08 CX05 EE18 HH00

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The fuel cell power plant which the anode which oxidizes a fuel, and the cathode which returns oxygen are constituted through an electrolyte membrane, uses a liquid as a fuel, and is characterized by to consist of a sulfonation polymer which said electrolyte membrane sulfonates polyether sulphone and is obtained in the fuel cell power plant which equipped the wall surface of a fuel stowage container with the air hole, equipped with two or more cells which have an electrolyte membrane, an anode, and a cathode at least on the wall surface of said fuel stowage container, and combined two or more of said cells electrically.

[Claim 2] The fuel cell power plant with which the sulfonic-acid equivalent of polyether sulphone according to claim 1 is characterized by being the equivalent weight 500-1700g / eq.

[Claim 3] The fuel cell power plant characterized by an electrolyte membrane according to claim 1 being the bipolar membrane which filled up the opening section of a macromolecule porous body with the sulfonation polymer.

[Claim 4] The fuel cell power plant characterized by for an anode and a cathode according to claim 3 consisting of a catalyst support carbon system powder ingredient and a binder polymer, and said binder polymer consisting of a sulfonation polymer which sulfonates polyether sulphone and is obtained.

[Claim 5] The fuel cell power plant with which the sulfonic-acid equivalent of the polyether sulphone which is a binder polymer according to claim 4 is characterized by being the equivalent weight 500-1700g / eq.

[Claim 6] The portable electronic device carrying a fuel cell power plant according to claim 1.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the portable electronic device using the small portable fuel cell power plant and this small using liquid fuel like a methanol especially as a fuel with respect to the fuel cell power plant by which it consists of an anode, an electrolyte membrane, a cathode, and a diffusion layer, a fuel oxidizes with an anode, and oxygen is returned with a cathode.

[0002]

[Description of the Prior Art] Telephone, a book type personal computer, an audio-visual device, or the information terminal equipment for mobile is miniaturized by advance of the latest electronic technique, and spread rapid as a portable electronic device is progressing by it.

[0003] Conventionally, such a portable electronic device is a system driven with a rechargeable battery, and has developed into the nickel/Cd cell, the nickel / hydrogen cell, and also Li ion cell from the seal lead dc-battery with the appearance of a new style rechargeable battery, a miniaturization / lightweight-izing, and a high energy consistency-ized technique.

[0004] Cell active material development for raising energy density also in which rechargeable battery and development of high capacity cell structure are performed, and efforts to realize a power source with the more long time in 1 charge are paid.

[0005] However, as for a rechargeable battery, charging after power use of a constant rate is indispensable, and since a charging equipment and the comparatively long charging time are needed, many problems are left behind to the long duration continuation drive of a portable electronic device.

[0006] From now on, the portable electronic device is going in the increasing amount of information and the direction which needs more the power source of a high energy consistency, i.e., the long power source of continuous duty time amount, with high power density corresponding to the improvement in the speed, and the need for the small generator (micro generator) which does not need charge is increasing.

[0007] A fuel cell power plant (it is also called a fuel cell power source or a fuel cell) can be considered as a thing corresponding to such a request. Since a fuel cell transforms into direct electrical energy electrochemically the chemical energy which a fuel has and does not need a power unit like the generator using internal combustion engines, such as the usual engine generator, the implementability as a small generation-of-electrical-energy device is high.

[0008] Moreover, a fuel cell becomes unnecessary [suspending actuation of a portable electronic device temporarily for charge which is seen in the case of a rechargeable battery], in order to continue a generation of electrical energy, as long as a fuel is supplied.

[0009] Hydrogen gas is oxidized with an anode using the electrolyte membrane of perfluorocarbon-sulfonic-acid system resin in such a request, and the polymer electrolyte fuel cell (PEFC:Polymer Electrolyte Fuel Cell) which returns and generates oxygen with a cathode is known as a cell with high power density.

[0010] Moreover, examination of the type which uses liquid alcohol for a fuel and is supplied to a direct fuel cell is advanced. This type of fuel cell is called the methanol direct mold fuel cell (DMFC:Direct Methanol Fuel Cell). Especially since the reforming machine which needs an elevated temperature will become unnecessary and the light weight of a system and simple-ization will be attained if the direct use of the liquid fuel can be carried out, promising ** is carried out as a power source of mobile computing devices.

[0011] However, the perfluorocarbon-sulfonic-acid system resin which is an electrolyte ingredient has the large degree which absorbs a methanol, and, as for the resin which absorbed the methanol, a configuration changes with swelling. When perfluorocarbon-sulfonic-acid system resin is made into the shape of a film, the cutoff nature to a methanol is low, and the methanol contacted on one side will permeate and will penetrate the film to the field on a background.

[0012] When this ingredient is used as an electrolyte ingredient of DMFC, the methanol supplied to the anode which is a fuel electrode is penetrated from an anode on the film to the cathode which is an oxygen pole, as a result of permeating and swelling. Since the oxygen and the direct oxidation reaction which were supplied to the cathode will arise if the transmitted methanol reaches a cathode, the energy which can be taken out according to electrochemical reaction decreases. Consequently, the generation-of-electrical-energy electrical potential difference as a cell falls.

[0013] Therefore, in order to raise the engine performance of DMFC, development of the electrolyte ingredient which was excellent in methanol cutoff nature was needed.

[0014] By JP,2000-38472,A, the solid polymer electrolyte which doped inorganic acids, such as a phosphoric acid, to the high molecular compound which has imidazole rings, such as polybenzimidazole, is proposed about this technical problem.

[0015] Moreover, the fuel cell which consists of JP,2000-106202,A as an electrolyte membrane with organic compound system ion exchange membrane and the inorganic compound which has proton conductivity is proposed.

[0016]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The electrolyte membrane shown above was not what methanol cutoff nature can not necessarily satisfy.

[0017] This invention is in offer of the portable methanol fuel cell (fuel cell power plant) using the electrolyte membrane which improved methanol cutoff nature.

[0018]

[Means for Solving the Problem] It is the fuel cell power plant with which the anode which oxidizes a fuel, and the cathode which returns oxygen consist of this inventions through an electrolyte membrane as a result of inquiring wholeheartedly, in order to attain the above-mentioned technical problem and which used the liquid as the fuel, equipped the wall surface of a fuel stowage container with the air hole, equipped with two or more cells which have an electrolyte membrane, an anode, and a cathode at least on the wall surface of a fuel stowage container, and combined two or more cells electrically. And it came to complete this invention by using the sulfonation polymer which sulfonates polyether sulphone to an electrolyte membrane and is obtained.

[0019]

[Embodiment of the Invention] As a manufacturing method of the sulfonation polyether sulphone used for the gestalt of this operation, it can obtain by making polyether sulphone react with a well-known sulfonation agent. As sulfonic-acid equivalent weight of polyether sulphone, a low thing is desirable and the range of further 500 - 1700 g/eq is more desirable than 2000g/eq. When sulfonic-acid equivalent weight is higher than this range, membranous ionic conduction resistance becomes large, and when low, it becomes easy to dissolve in water and is not desirable.

[0020] Although there is especially no limit in the approach of converting this sulfonation polyether sulphone to the film, the approach (the melting pressing method or melting extrusion process) of producing a film from the approach (the solution cast method) or melting condition which produces a film from a solution condition etc. is possible.

[0021] About the former, flow casting spreading of the polymer solution is carried out, for example on a glass plate, and, specifically, a film is produced by removing a solvent.

[0022] If the solvent used for film production dissolves a macromolecule and it can remove after that, there will be especially no limit. N and N'-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, Aprotic polar solvents, such as a N-methyl-2-pyrrolidone and dimethyl sulfoxide, Or ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Alkylene glycol monoalkyl ether, such as propylene glycol monomethyl ether and the propylene glycol monoethyl ether, Alcohol, such as halogen system solvents, such as dichloromethane and trichloroethane, i-propyl alcohol, and t-butyl alcohol, is used suitably.

[0023] Although especially a limit does not have the thickness of the polyelectrolyte film, 10-200 micrometers is desirable. 30-100 micrometers is especially desirable. The one thicker than 10 micrometers for obtaining the reinforcement of the film which is equal to practical use is desirable, and in order to be, the reduction, i.e., the improvement in the generation-of-electrical-energy engine performance, in membrane resistance, the one thinner than 200 micrometers is desirable.

[0024] In the case of the solution cast method, thickness is controllable by the coating thickness to a solution concentration or substrate top. When producing a film from a melting condition, thickness can control thickness by extending the film of the predetermined thickness obtained with the melting pressing method or the melting extrusion process for a predetermined scale factor.

[0025] Moreover, this electrolyte membrane raises mechanical strength and its methanol cutoff nature can also improve further while it controls desiccation and deformation of the film produced by the swelling at the time of

humidity by considering as the bipolar membrane which filled up the opening section of a macromolecule porous body with the sulfonation polymer as reinforcing materials. When ion conductivity falls by using reinforcing materials, it is also possible to use the reinforcing materials who sulfonated beforehand.

[0026] There are polymeric materials, such as poly fluorocarbon, polyethylene, polypropylene, a polyisobutylene, a Pori alicyclic olefin, polyoxymethylene, polysulfone, polyether sulphone, a polyether ether sulfone, polyphenylene SURUFIDDO, a polyether ether ketone, a poly para-phenylene bends screw thiazole, poly para-phenylene bends screw oxazole, polybenzimidazole, phenol resin, tetrafluoroethylene, and a hexa FURORO propylene, as the quality of the material of such a giant-molecule porous body.

[0027] What is necessary is to make a sulfonation polymer adhere to the front face of electric conduction material on which the catalyst was supported, to mix the above-mentioned sulfonation polymer with the binder added if needed [of making a catalyst bed in the state of a solution condition or powder / the raw material powder (particle which consists of an electric conduction material particle and a catalyst) and if needed] as an approach of using as a binder polymer, to fabricate this, and just to form a catalyst bed.

[0028] When using it for a binder polymer, using a sulfonation polymer as a solution, two or more kinds of mixed solvents chosen the independent solvent of lower alcohol, such as a methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, and a butanol, or from these can be used as a solvent.

[0029] Moreover, the mixed solvent of water and the above-mentioned solvent can also be used. Since it is desirable that a catalyst bed is constituted by the catalyst covered with the sulfonation polymer, the concentration of a sulfonation polymer has 1 % of the weight - 20 desirable % of the weight.

[0030] If this concentration is too high, covering formed in a catalyst front face is too thick, the diffusion to the catalyst of a methanol may be checked, or a catalyst front face cannot be covered with a sulfonation polymer to homogeneity, but the utilization factor of a catalyst may fall, and the output as a fuel cell may decline. Moreover, if this concentration is too low, the part by which the viscosity of a sulfonation polymer is too small to cover a catalyst front face in may be generated, junction to ion exchange membrane and a catalyst bed may become imperfect, and the output as a fuel cell may decline.

[0031] Methanol cutoff nature is desirable from an adhesive viewpoint of being not only high but an electrode layer, and an electrolyte membrane by mixing with a catalyst and electric conduction material, and using this sulfonation polymer.

[0032] The gas diffusion electrode used for the film / electrode zygote is constituted by the electric conduction material which supported the particle of a catalyst metal, and water repellent and a binder may be contained if needed.

[0033] If it is the metal which promotes oxidation reaction of a methanol, and the reduction reaction of oxygen as a catalyst metal used for a gas diffusion electrode, which thing may be used, for example, platinum, a ruthenium, gold, silver, palladium, iridium, a rhodium, iron, cobalt, nickel, chromium, a tungsten, manganese, vanadium, or these alloys will be mentioned.

[0034] In such a catalyst, especially, when platinum is many as a catalyst for platinum, a ruthenium or a platinum-ruthenium alloy, and air poles as a catalyst for methanol poles, it is used. These catalysts are made to adhere to support, such as carbon. The amount of support of a catalyst has desirable 0.01 - 10 mg/cm², where an electrode is fabricated. As for the engine performance, the amount of support of a catalyst is saturated with it, even if the engine performance of a catalyst is not demonstrated but supports with less than two 0.01 mg/cm² exceeding 10 mg/cm². The more desirable value of the amount of support of a catalyst is 0.3 - 5 mg/cm².

[0035] As electric conduction material, if it is the electronic conductive matter, which thing may be used, for example, various metals, a carbon material, etc. will be mentioned. for example, carbon black, such as furnace black, channel black, and acetylene black, activated carbon, a graphite, etc. are mentioned, and independent [in these] as a carbon material, — or it can be mixed and used.

[0036] As water repellent, fluorination carbon etc. can be used, for example. Moreover, a fluorine-containing resin which has water repellence, for example, polytetrafluoroethylene, and tetrafluoroethylene-perphloro alkyl vinyl ether copolymer, or a tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer may be added.

[0037] There is especially no limit also about the electrolyte bipolar membrane and the electrode conjugation method at the time of using as a cell for fuels, and a well-known approach can be applied.

[0038] As a process of the film / electrode zygote, Pt catalyst complications which carbon was made to support are mixed with polytetrafluoroethylene suspension, it applies and heat-treats to carbon paper, and a catalyst bed is formed. Subsequently, the same electrolytic solution as an electrolyte membrane is applied to a catalyst bed, and there is the approach of unifying with an electrolyte membrane and a hotpress. In addition, after making the metal complex ion of a platinum group stick to the approach of coating Pt catalyst complications with the same electrolytic solution as an electrolyte membrane beforehand, the approach of applying a catalyst paste to the direction of an electrolyte membrane, and an electrolyte membrane, there is the approach of returning etc.

[0039] Although an example explains this invention in more detail below, this invention is not limited to these.

[0040] (Example 1) After carrying out the nitrogen purge of the interior of the 500ml 4 opening round bottom flask which attached the reflux condenser which connected an agitator, a thermometer, and nitrogen installation tubing, 25g polyether sulphone (PES) and 125ml of concentrated sulfuric acid were put in. Under the nitrogen air current, it agitated at the room temperature overnight and considered as the homogeneity solution. 48ml chlorosulfuric acid was dropped at this solution from the dropping funnel under the nitrogen air current, agitating. In order for chlorosulfuric acid to react violently with the moisture in concentrated sulfuric acid for a while and to foam after dropping initiation, after it was dropped slowly and foaming became quiet, dropping was terminated within 5 minutes. At 25 degrees C, the reaction solution after dropping termination was agitated for 4 hours, and was sulfonated.

[0041] subsequently, the reaction solution was slowly dropped at 15l. deionized water, it came out, sulfonation polyether sulphone was deposited, and filtration recovery was carried out. After repeating deionized water washing according the precipitation which deposited to a mixer, and the recovery actuation by suction filtration until filtrate became neutrality, reduced pressure drying of them was carried out at 80 degrees C overnight. The ion exchange group equivalent weight of the obtained sulfonation polyether sulphone was 874g/eq.

[0042] Sulfonation polyether sulphone was dissolved in production of an electrolyte membrane at N-methyl pyrrolidone, and 30% of the weight of the solution was produced. After carrying out flow casting spreading of this solution on a glass substrate, in the state of 80 degrees C and reduced pressure, subsequently it dried at 150 degrees C for 3 hours, the solvent was removed for 1 hour, and the electrolyte membrane was produced. The thickness of the obtained electrolyte membrane was 40 micrometers.

[0043] Next, what added the 5-% of the weight Nafion solution (Aldrich make) with which the amount of binder polymers is equivalent to platinum and a ruthenium support carbon catalyst with dry weight at 60wt(s)% of the amount of catalysts, and was kneaded in the shape of a paste was applied in 30mmx30mm size on the electrolyte membrane obtained above, it dried at 60 degrees C for 3 hours, and the anode was formed. The amount of platinum support of the obtained anode was 0.5 mg/cm², and the amount of ruthenium support was 0.5 mg/cm².

[0044] The 5-% of the weight Nafion solution of the amount from which Nafion is equivalent to a platinum support carbon powder catalyst with dry weight at 60wt(s)% of the amount of catalysts was added to the field of the opposite side of the formed electrolyte membrane, what was kneaded in the shape of a paste was applied to it so that the thickness at the time of desiccation might be set to 15 micrometers, and it might lap with an anode on the back, and it dried to it at 60 degrees C for 3 hours, the cathode was formed in it, and the electrolyte membrane / electrode zygote was produced. The amount of platinum support of the obtained cathode was 0.8 mg/cm². The zygote after desiccation was immersed in 1M sulfuric acid for 8 hours, and the electrolyte membrane / electrode zygote which was made to season naturally after performing sufficient rinsing, and protonated were obtained.

[0045] (Examples 2-4) It is the mixing time after chlorosulfuric acid dropping of an example 1 4 hours to 4.5 The electrolyte membrane / electrode zygote was obtained like the example 1 except having changed in time amount, 3 hours, and 2 hours, and having produced sulfonation polyether sulphone. Ion exchange group equivalent weight is 650 g/eq, 1100 g/eq, and 1450 g/eq, respectively, and it produced the film so that it might become 40 micrometers of thickness.

[0046] (Example 5) It replaced with the Nafion solution 5% of the weight as an electrolyte binder used for the electrolyte membrane / electrode zygote of an example 1, and the electrolyte membrane / electrode zygote was produced like the example 1 except having used the water solution which dissolved the sulfonation polyether sulphone of an example 1 in the mixed solvent of 1-propanol:2-propanol:water =40:40:20 (weight ratio) 5% of the weight. The thickness after film production is 40 micrometers.

[0047] (Example 6) the sulfonation polyether sulphone of an example 1 -- 1-propanol: -- 2-propanol: -- it dissolved in the mixed solvent of water =40:40:20 (weight ratio), and the concentration 5wt% electrolytic solution was produced. It sank in, the vacuum drying of this electrolytic solution was carried out to 20 micrometers of thickness, and 80% polyether sulphone porosity film of void contents, and 39-micrometer sulfonation polyether sulphone electrolyte bipolar membrane was obtained. The electrode was produced like the example 5 to this bipolar membrane, and the electrolyte membrane / electrode zygote was produced.

[0048] (Example 1 of a comparison) What added the 5-% of the weight Nafion solution with which the amount of binder polymers is equivalent to platinum and a ruthenium support carbon catalyst with dry weight at 60wt(s)% of the amount of catalysts, and was kneaded in the shape of a paste was applied in 30mmx30mm size on Nafion 112 film (51 micrometers of thickness), it dried at 60 degrees C for 3 hours, and the anode was formed. The amount of platinum support of the obtained anode was 0.5 mg/cm², and the amount of ruthenium support was 0.5 mg/cm².

[0049] The electrolyte membrane / electrode zygote was produced by adding the 5-% of the weight Nafion solution of the amount from which Nafion is equivalent to a platinum support carbon powder catalyst with dry weight at 60wt(s)% of the amount of catalysts to the field of the opposite side of the formed electrolyte membrane, applying to it what was kneaded in the shape of a paste so that the thickness at the time of desiccation may be set to 15 micrometers, drying to it at 60 degrees C for 3 hours, and forming a cathode in it. The amount of platinum support of the obtained cathode was 0.8 mg/cm². The zygote after desiccation was immersed in 1M sulfuric acid for 8 hours, and the electrolyte membrane / electrode zygote which was made to season naturally after performing sufficient rinsing, and protonated were obtained.

[0050] (Example 2 of a comparison) It is the mixing time after chlorosulfuric acid dropping of an example 1 4 hours to 0.5 The electrolyte membrane / electrode zygote was obtained like the example 1 except having changed to time amount and having produced sulfonation polyether sulphone. Ion exchange group equivalent weight is 2000 g/eq, and it was carried out after film production so that it might become 40 micrometers of thickness.

[0051] The electrolyte membrane / electrode zygote produced in the example and the example of a comparison were evaluated as follows, and the result was shown in Table 1.

[0052]

[Table 1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
電解質膜の当量重量 (g/eq)		874	650	1100	1450	874	874	—	2000
メタノール透過量 ($\times 10^{-3}$ ml/min/cm ²)	メタノール濃度 (wt%)								
	5	0.016	0.018	0.010	0.003	0.008	0.001	0.100	0.001
出力密度 (mW/cm ²)	10	0.030	0.034	0.020	0.007	0.014	0.005	0.200	0.005
	5	1.9	1.9	1.8	1.6	2.1	2.1	2.0	0.5
引張り強度 (Mpa)	20	10	9	7	6	12	11	10	2
		40	40	42	43	40	49	35	44

※
一

[0053] It is a part for 0.5ml/about the methanol water solution of the predetermined concentration which pressurized evaluation of methanol cutoff nature at 0.5 kgf/cm². It sent into the anode room, the permeate which penetrates the cel temperature of 25 degrees C and 30mm angle cel, and is exhausted from a cathode room was extracted by the cold trap, the amount of transparency of a methanol was computed from the weight and the presentation by gas-chromatograph analysis, and it considered as the evaluation result of methanol permeability.

[0054] It inserted into evaluation of the cell engine performance with the separator of two sheets, and the cel for evaluation was assembled to it. The 5wt(s)% or 20wt(s)% methanol water solution was supplied to the anode of this cel, air was supplied to the cathode, the generation-of-electrical-energy trial was performed at 25 degrees C, and power density was computed.

[0055] A tensile test judges an electrolyte membrane or electrolyte bipolar membrane with a width of face of 10mm in the shape of a strip of paper, and is JISK. Based on 7127, it is a strip specimen with a width of face of 10mm, and tensile strength was measured using the autograph in the distance between chucks of 50mm.

[0056] In addition, drawing 1 shows an example of a fuel cell power plant which used this electrolyte membrane / electrode zygote. A fuel can be supplied by combining the fuel stowage container 1 as a platform, without forming the auxiliary machinery compulsorily supplied to each cell. Liquid fuel has formed the diffusion hole 3 of the shape of sufficient network structure to penetrate, a porous layer, or a slit in the skin of the fuel stowage container 1 which has the fuel maintenance layer 6 beforehand. Moreover, in the upper and lower sides, it has the air hole 7.

[0057] The interconnector 4 using the ingredient which has the corrosion resistance for carrying out other fuel cells and electrical installation and conductivity is formed in the front face of the fuel cell applied part 2. As for interconnector 4, liquid fuel has the diffusion hole structure of the shape of sufficient network structure to penetrate, a porous layer, or a slit.

[0058] The internal surface of the fuel stowage container 1 is electrochemically equipped with the inactive liquid fuel sucking material 5. The fuel cell terminal which connects electrically the fuel cell with which the fuel stowage container wall surface was equipped in the combination of a serial or a serial, and juxtaposition, and is taken out to the power-plant exterior is prepared.

[0059] Although the power density of Table 1 to the examples 1-4 was almost equivalent to the example 1 of a comparison, the amount of methanol transparency is sharply low. This is because the amount of methanols which moves to a cathode and is penetrated decreased from the anode as a result of using the sulfonation polymer from which this ion exchange membrane sulfonates polyether sulphone, and is obtained by the

electrolyte membrane.

[0060] Therefore, when it applies to a portable fuel cell power plant without auxiliary machinery like a fluid feeder style as shown in drawing 1, compared with the example 1 of a comparison, examples 1-4 have little disappearance of a fuel, and a long time amount generation of electrical energy can be continued.

[0061] The power density of an example 5 improves from an example 1, and the amount of methanol transparency is reduced. The adhesive property of this of an electrolyte membrane / electrode zygote improves, and since interfacial resistance decreased, it is considered while a methanol barrier property improves compared with an example 1 by using the same ingredient as the electrolyte ingredient used in the example 1 as a binder polymer.

[0062] Therefore, when it applies to a portable fuel cell power plant without auxiliary machinery like a fluid feeder style, there is little disappearance of a fuel and it can continue a long time amount generation of electrical energy.

[0063] Although the power density of an example 6 is equivalent to an example 5, the amount of methanol transparency is reduced. Moreover, tensile strength is improving. Its dependability is improving by improvement in tensile strength while the methanol barrier property of this improves further by having used the porosity film for reinforcing materials. Therefore, when it applies to a portable fuel cell power plant without auxiliary machinery like a fluid feeder style, there is little disappearance of a fuel and it can continue a long time amount generation of electrical energy.

[0064] The anode which oxidizes a fuel, and the cathode which returns oxygen are constituted through an electrolyte membrane. Use a liquid as a fuel, equip the wall surface of a fuel stowage container with an air hole, and it equips with two or more cells which have an electrolyte membrane, an anode, and a cathode at least on the wall surface of a fuel stowage container. By using the sulfonation polymer which is the fuel cell power plant which combined two or more cells electrically, sulfonates polyether sulphone to this electrolyte membrane, and is obtained A methanol barrier property improves by furthermore using the same ingredient as an electrolyte ingredient as a binder polymer, and when it applies to a portable fuel cell power plant without auxiliary machinery like a fluid feeder style, suitable electrolyte membrane / electrode zygote can also be offered.

[0065]

[Effect of the Invention] The fuel cell power plant using the electrolyte membrane which improved methanol cutoff nature by this invention was able to be offered.

[Translation done.]